

①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
PARIS

①⑪ N° de publication :  
(à n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction)

2 777 805

②① N° d'enregistrement national : 98 05284

⑤① Int Cl<sup>6</sup> : B 01 J 19/26, B 01 J 37/00, 37/16, 37/20, G 01 N 31/10, 33/22

①② DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②② Date de dépôt : 24.04.98.

③① Priorité :

④③ Date de mise à la disposition du public de la demande : 29.10.99 Bulletin 99/43.

⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du présent fascicule*

⑥① Références à d'autres documents nationaux apparentés :

⑦① Demandeur(s) : INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE  
— FR.

⑦② Inventeur(s) : BACAUD ROBERT, AGERON MICHEL, RENAUDIN LAURENCE, VRINAT MICHEL, LETOURNEUR DIDIER et KASZTELAN SLAVIK.

⑦③ Titulaire(s) :

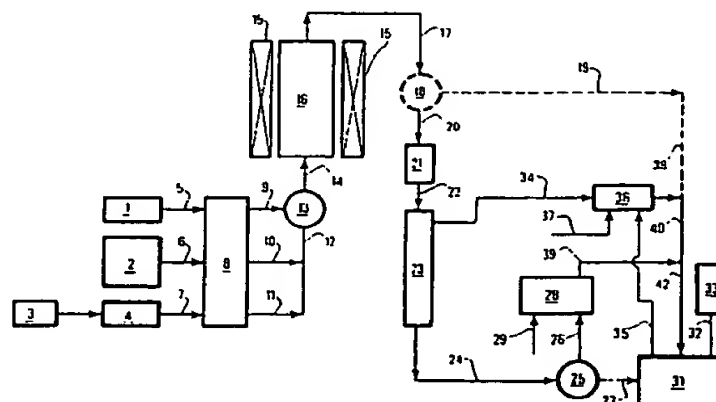
⑦④ Mandataire(s) :

⑤④ APPAREILLAGE DE TYPE MICROPILOTE ET PROCEDE DE TEST CATALYTIQUE.

⑤⑦ L'invention concerne un appareillage de prétraitement de catalyseurs ou de test catalytique, permettant d'établir le bilan matière d'une réaction chimique en présence de très petites quantités de catalyseur solide dans des conditions opératoires d'utilisation industrielle.

L'invention concerne également un procédé de prétraitement de catalyseurs et/ ou de test catalytique mis en oeuvre dans l'appareillage selon l'invention.

L'invention concerne de plus l'utilisation de l'appareillage selon l'invention pour la résolution de problèmes liés à l'emploi de catalyseurs dans le domaine du raffinage, de la pétrochimie, du traitement ou de la conversion de gaz ou de la chimie fine.



FR 2 777 805 - A1



BEST AVAILABLE COPY

L'invention concerne un appareillage de prétraitement de catalyseur et/ou de test catalytique de type micro-pilote, permettant d'établir le bilan matière d'une réaction chimique en présence de très petites quantités de catalyseur solide. Elle concerne également un procédé de prétraitement de catalyseurs et/ou de test catalytique mis en œuvre dans l'appareillage selon l'invention.

L'invention concerne également l'utilisation de l'appareillage selon l'invention pour la résolution de problèmes liés à l'emploi de catalyseurs dans le domaine du raffinage, de la pétrochimie, du traitement ou de la conversion de gaz ou de la chimie fine.

L'évaluation des performances de nouveaux solides en catalyse hétérogène dans des réactions de conversion de charges liquides en présence de réactifs gazeux doit s'effectuer dans un large domaine de conditions expérimentales (pression, débits, température, concentrations en réactifs). La durée nécessaire pour effectuer le test complet d'un solide dépend, pour une part, du temps de séjour des réactifs au contact du catalyseur, et d'autre part, du temps de mise en régime entre chaque modification de la valeur d'un paramètre expérimental.

Les mesures d'activité catalytique à l'échelle du laboratoire sont fréquemment conduites en phase gazeuse, sur des substances modèles représentatives des réactions étudiées. L'étude de l'activité de petites quantités de catalyseurs en présence de charges industrielles comportant au moins un produit liquide n'est généralement pratiquée qu'en réacteur discontinu (autoclave). Très souvent on ne dispose pas de la quantité de catalyseur nécessaire pour réaliser un test sur une unité pilote utilisant habituellement un volume de catalyseur de 20 à 1000 cm<sup>3</sup> et dont le réacteur présente un volume généralement supérieur à 50 cm<sup>3</sup>.

La conception des installations pilotes de petite taille (appareillage de type micro-pilote), destinées à l'évaluation des performances de nouvelles formulations catalytiques dans la conversion de charges liquides, s'appuie sur une miniaturisation des unités pilotes industrielles. Les appareillages comportent en général des réacteurs pouvant contenir quelques centimètres cubes de catalyseur. Les flux de réactifs, charge liquide et gaz réactif, sont régulés au moyen d'organes tels que des pompes doseuses et des vannes de régulation. Les séparateurs assurant la répartition des effluents gazeux et

- liquides sont basés, comme pour les unités pilotes, sur la régulation d'un niveau de liquide. L'ordre de grandeur des temps de séjour de la charge dans le réacteur peut être très élevé, dès lors que la réactivité de la charge est faible ou que la sévérité du traitement est augmentée. C'est ainsi que des vitesses volumiques horaires de l'ordre de 2 h<sup>-1</sup> sont couramment pratiquées. De telles valeurs, comparées au volume des réacteurs et des systèmes de séparation et de collecte, ont pour corollaire des temps de mise en régime de l'ordre de plusieurs jours. L'évaluation de l'activité d'un catalyseur doit couvrir un large domaine de conditions réactionnelles, ce qui implique la variation fréquente des paramètres de fonctionnement du réacteur (pression, débits, température). Une longue période de mise en régime après chaque modification de la valeur d'une de ces grandeurs pénalise sévèrement la productivité d'une telle installation.
- La demanderesse, confrontée au besoin d'effectuer de nombreux tests d'activité catalytique dans des conditions identiques à celles des réacteurs industriels, a développé un appareillage de type micro-pilote et un procédé de test et de collecte d'échantillons pour analyse, permettant d'obtenir une réponse rapide à chaque expérience d'évaluation. Cet objectif de l'appareillage et du procédé selon l'invention est atteint par une diminution des durées de mise en régime liées aux petites dimensions, à la très faible quantité de catalyseur et par une automatisation poussée, par rapport aux pilotes et procédés de test évoqués ci-dessus. Ainsi, l'appareillage et le procédé selon l'invention permettent de recueillir des échantillons d'effluents liquides ou gazeux séparés après réaction, aux fins d'analyses complémentaires si nécessaire, contrairement aux appareillages décrits dans les brevets français 2 583 519 et 2 529 472 et tout en établissant des bilans matières autour d'une réaction chimique.
- La présente invention concerne donc en particulier un appareillage de prétraitement de catalyseurs et/ou de test catalytique, permettant d'établir le bilan matière d'une réaction chimique et donc d'évaluer la transformation de mélanges de produits liquides et gazeux, en présence de très petites quantités de catalyseur solide, notamment sous forme granulaire ou divisée, dans des conditions opératoires (température de réaction, pression, temps de contact) d'utilisation industrielle.

La figure 1 représente un mode particulier de réalisation de l'appareillage selon l'invention. L'appareillage miniaturisé, et aux dimensions optimisées, comprend essentiellement:

- un réacteur 16 présentant un volume généralement compris entre 0,1 et 20  $\text{cm}^3$ , de préférence entre 0,5 et 5  $\text{cm}^3$ , dans lequel est disposé le catalyseur
  - au moins un système d'injection dans le réacteur d'au moins un liquide ou mélange de liquides 4 et/ou au moins un système d'injection d'au moins un gaz ou d'un mélange de gaz 2, et/ou d'au moins un gaz ou mélange de gaz 1 nécessaire au prétraitement du catalyseur, via une vanne de commutation 13.
  - des moyens de régulation et/ou de mesure de débit et de composition dudit liquide ou mélange de liquides, et dudit gaz et/ou mélange de gaz (8),
  - au moins un moyen de chauffage 15 dudit liquide ou mélange de liquides et/ou dudit gaz ou mélange de gaz et dudit liquide avant leur admission dans le réacteur ou de préférence dans le réacteur,
  - éventuellement au moins une vanne de commutation 18 assurant le transfert des effluents liquides et/ou gazeux du réacteur, soit vers au moins un moyen de condensation 21 et/ou de séparation 23, soit éventuellement vers un réservoir préférentiellement pressurisé 31.
  - au moins un moyen de condensation 21 et/ou de séparation 23 des effluents liquides et/ou gazeux après ou simultanément à leur condensation, dont le volume est généralement compris entre 0,1 et 20  $\text{cm}^3$ , de préférence entre 0,5 et 5  $\text{cm}^3$ , et dans lequel le niveau de liquide et le prélèvement des effluents gazeux sont gérés par au moins une vanne 25 et au moins une séquence de régulation, assurant alternativement l'accumulation de la phase liquide dans le séparateur 23, son transfert vers un collecteur d'échantillons 28, ou éventuellement vers un réservoir préférentiellement pressurisé 31,
  - au moins un collecteur d'échantillons des effluents liquides 28 et au moins un collecteur d'échantillons des effluents gazeux 36, comprenant ou associé à des moyens de mesure des volumes de liquide et de gaz collectés.
  - au moins un moyen de régulation de pression 33 assurant une pression constante dans l'ensemble des zones comprenant la section réactionnelle (alimentation, réacteur) et la section où se situent les moyens de condensation, séparation et échantillonnage et préférentiellement connecté au réservoir 31.
- Il est également possible d'utiliser un seul moyen pour réaliser la condensation et la séparation des effluents du réacteur, de préférence le séparateur 23.

Ces éléments sont reliés entre eux par des lignes assurant la circulation des réactifs et/ou des produits, et qui peuvent être agencées selon le mode particulier indiqué figure 1. Cet appareillage permet d'obtenir des résultats de tests et/ou de prétraitements fiables et reproductibles industriellement en une  
5 durée très limitée, par une mise en oeuvre simplifiée et donc à coût réduit. L'appareillage constitué essentiellement par cet ensemble d'éléments peut également être utilisé pour le prétraitement de catalyseurs avec ou sans analyse des effluents issus du réacteur lors du prétraitement, selon un procédé détaillé plus loin.

10

Le réacteur 16 est constitué par un tube recevant au moins un catalyseur sous la forme de poudre ou grain de taille généralement inférieure à 6 mm, de formes diverses telle que par exemple des extrudés. Le volume du réacteur est généralement compris entre 0,1 et 20 cm<sup>3</sup>, de préférence entre 0,5 et 5 cm<sup>3</sup>,  
15 son diamètre intérieur D est généralement compris entre 1 et 30 mm, de préférence entre 3 et 15 mm, de manière plus préférée entre 4 et 8 mm et sa longueur L généralement comprise entre 1 et 1000 mm, de préférence entre 5 et 500 mm, de manière plus préférée entre 50 et 120 mm, de manière telle que le rapport L/D est supérieur à 2. De préférence L/D est supérieur à 10 et de  
20 manière plus préférée L/D est supérieur à 15. Par ailleurs, le rapport L/D peut généralement atteindre toute valeur supérieure à 2, mais de manière plus préférée il est inférieur à 45 et de manière très préférée inférieur à 40. Le réacteur peut fonctionner à une pression comprise entre la pression atmosphérique et 35 MPa, de préférence à une pression comprise entre 1 et 25  
25 MPa, et à une température comprise entre 20 à 800°C, de préférence entre 20 et 650°C. Dans le réacteur, le catalyseur est disposé entre deux couches d'alumine désactivée (100-200 mesh). La quantité de catalyseur utilisée est généralement comprise entre 0,01 et 15 cm<sup>3</sup>, de préférence entre 0,1 et 10 cm<sup>3</sup>, de manière plus préférée entre 0,2 et 2 cm<sup>3</sup>. De préférence, des filtres  
30 en métal fritté maintiennent l'ensemble du lit catalytique et assurent la filtration de l'effluent.

Le réacteur 16 est de préférence placé dans un moyen de chauffage 15, tel que par exemple un four constitué par une coquille en alliage léger enveloppant le réacteur ainsi que ses raccords d'entrée et de sortie. Le  
35 chauffage est de préférence assuré par des éléments chauffants sertis dans la coquille ; la longueur de ces résistances est supérieure à celle du réacteur et leur répartition autour de l'axe du four assure un profil de température uniforme le long de l'axe du réacteur sur une longueur supérieure à celle qu'occupe le lit

catalytique. Le thermocouple de régulation est éventuellement et de manière préférée, inséré dans un doigt de gant radial situé au centre du lit catalytique.

Le réacteur 16 est alimenté en liquide de préférence par l'intermédiaire d'un réservoir pressurisé 3, via un moyen d'injection de liquide 4, tel que par exemple une pompe. Ce liquide peut-être soit un solvant inerte, soit un liquide réactif ou un mélange de liquides réactifs, soit un liquide ou mélange de liquide utilisable pour prétraiter le catalyseur, soit encore un mélange de solvant, et/ou réactifs et/ou liquides pour prétraitement. Les réactifs gazeux sont par exemple fournis par des cylindres sous pression munis d'un régulateur de pression. Les flux de réactifs liquide 4 et gaz 2, et/ou de gaz et/ou de liquide pour prétraitement 1 sont introduits respectivement dans les lignes 7, 6 et 5 puis contrôlés grâce à des moyens de régulation et/ou de mesure de débit 8. Ils sont ensuite admis à l'entrée du réacteur par exemple via un ou plusieurs raccords en té reliant les lignes 10 et 11 à la ligne 12, puis via la vanne de commutation 13 permettant d'admettre dans le réacteur, via la ligne 14, soit le mélange pour prétraitement issu de la ligne 9, soit le liquide ou mélange de liquide issu de la ligne 11 et/ou le gaz ou mélange de gaz issu de la ligne 12. Le débit de liquide est généralement compris entre 0 et 100 g.h<sup>-1</sup>, de préférence entre 0,1 et 90 g.h<sup>-1</sup>, et de manière plus préférée entre 1 et 20 g.h<sup>-1</sup>. Le débit de gaz est généralement compris entre 0 et 5000 cm<sup>3</sup>.min<sup>-1</sup>, de préférence entre 0,1 et 500 cm<sup>3</sup>.min<sup>-1</sup>, de manière plus préférée entre 1 et 50 cm<sup>3</sup>.min<sup>-1</sup>. La circulation des fluides dans le réacteur peut avoir lieu de bas en haut ou de haut en bas.

25

En sortie de réacteur, après condensation dans un condenseur 21, les produits sont recueillis via la ligne 22 dans un séparateur 23 de diamètre intérieur généralement compris entre 1 et 30 mm, de préférence entre 3 et 15 mm, de manière plus préférée entre 2 et 8 mm; et de longueur généralement comprise entre 1 et 1000 mm, de préférence entre 5 et 500 mm, de manière plus préférée entre 40 et 100 mm; dont le volume est généralement compris entre 0,1 et 20 cm<sup>3</sup>, de préférence entre 0,5 et 5 cm<sup>3</sup>. Ce tube fait office d'une part, de séparateur des phases liquide et gazeuse, et d'autre part de réservoir pour la collecte périodique d'un volume déterminé de liquide. Il est également possible et préféré de condenser les effluents du réacteur dans le séparateur 23, ce qui évite d'utiliser un condenseur séparé 21.

35

Éventuellement une vanne de commutation 18 peut être disposée entre le réacteur 16 et le condenseur 21. Cette vanne permet éventuellement de diriger

directement les effluents du réacteur vers le réservoir 31, via les lignes 19, 40 et 42. Ceci est par exemple utile lorsqu'un prétraitement du catalyseur est effectué, qui ne nécessite pas d'analyse des effluents du réacteur.

5 Une vanne de commutation 25 relié au séparateur 23 par la ligne 24 assure alternativement l'accumulation de la phase liquide dans le séparateur 23 ou son transfert séquentiel vers une boucle d'échantillonnage et un collecteur d'échantillons inclus dans 28, via la ligne 26.

10 Le séparateur peut de préférence se réduire à un simple tube, généralement sans système de détection de niveau de liquide ce qui simplifie notablement cet équipement. Le prélèvement de liquide s'effectue sans perturbation du régime de fonctionnement du réacteur. Le contenu de la boucle est transféré périodiquement dans les tubes récepteurs d'un collecteur d'échantillons 28 où il est dégazé par un courant de gaz inerte. Les  
15 échantillons ainsi collectés peuvent ensuite être analysés au moyen de toute technique adaptée à la réaction considérée, telle que par exemple la chromatographie en phase liquide ou gazeuse, la spectrométrie infrarouge, ultraviolette ou de masse ou encore la fluorescence X.

20 Le liquide excédentaire est éventuellement évacué via la ligne 27 vers un réservoir préférentiellement pressurisé 31, d'une capacité préférentiellement sensiblement identique à celle du réservoir d'alimentation 3, qui recueille également la phase gazeuse. La pression de l'ensemble des sections, c'est-à-dire la section réactionnelle (alimentation, réacteur) et la section où se situent les moyens de condensation, séparation et échantillonnage, est maintenue à  
25 une pression constante grâce à un moyen de régulation de pression 33 tel que par exemple une vanne de régulation associée à un capteur de pression. Le moyen de régulation de pression peut être situé à tout endroit permettant de maintenir la pression désirée dans le réacteur 16, le condenseur 21, le séparateur 23 et les collecteurs 28 et 36. En particulier, il peut être situé juste  
30 avant le réservoir 31, lorsque ledit réservoir n'est pas pressurisé.

La collecte d'échantillons gazeux dans le collecteur 36 peut s'effectuer soit à partir du séparateur 23, via la ligne 34, soit à partir du réservoir 31 via la ligne 35, soit via ces deux lignes simultanément. Les collecteurs gazeux 36 ou liquides 28 peuvent être alimentés en gaz inerte via respectivement les lignes  
35 29 et/ou 37, afin de conserver ces échantillons à l'abri de l'air et/ou de purger l'appareillage à l'issue d'un prétraitement et/ou d'un test. Après collecte, les échantillons des collecteurs 28 et 36 peuvent être évacués via les lignes 38 et 39, puis 40 et 42, vers le réservoir 31.

Les flux de gaz et de liquide sont régulés et mesurés préférentiellement au moyen de régulations de débit massiques. Ce choix préféré d'une technique unique pour le contrôle des différents débits apporte l'avantage d'une simplification et de l'uniformisation des circuits de commande et de régulation.

5 Il assure pour le liquide un débit constant, exempt de pulsations, et évite le recours aux pompes haute pression, complexes, coûteuses et délicates.

La régulation des valeurs des débits de réactifs, de la pression et de la température est assurée de manière préférée par des régulateurs à action

10 proportionnelle, intégrale et différentielle auto-adaptatifs. Les valeurs de consigne peuvent être transmises par exemple par l'intermédiaire d'une liaison de type RS485.

Le choix de l'alimentation : gaz ou liquide réactif ou nécessaire au

15 prétraitement du catalyseur ainsi que la vanne de commutation 18 permettent le choix entre trois modes de fonctionnement de l'appareillage:

- 1) test du catalyseur (ou test catalytique) avec séparation des phases liquides et gazeuses,
- 2) prétraitement du catalyseur avec séparation des phases liquides et
- 20 gazeuses.
- 3) prétraitement du catalyseur sans séparation des phases liquides et gazeuses.

Dans le premier mode de fonctionnement de l'appareillage selon l'invention, il

25 est possible de réaliser un test catalytique suivi d'une analyse des effluents condensés dans le condenseur 21 et séparés dans le séparateur 23

Dans le deuxième mode, il est possible de réaliser un prétraitement du catalyseur suivi d'une analyse des effluents condensés dans le condenseur 21

30 et séparés dans le séparateur 23.

Dans le troisième mode, un prétraitement du catalyseur est effectué, mais l'analyse des effluents liquides et gazeux issus du réacteur n'est pas souhaitée. Il n'est donc pas nécessaire de condenser et/ou séparer lesdits

35 effluents, qui sont donc envoyés directement vers le réservoir 31, via les lignes 19, 40 et 42, sans passer par le condenseur 21 et/ou le séparateur 23.

Il est également possible d'effectuer successivement un prétraitement (mode 2 ou 3) puis un test catalytique (mode 1), les effluents liquides et gazeux séparés



étant éventuellement analysés à la fois lors du prétraitement (mode 2) et lors du test catalytique (mode 1), les mode 2 et 1 étant utilisés l'un après l'autre.

La vanne de commutation 13 permet de sélectionner la nature du gaz ou du mélange de gaz admis dans le réacteur : gaz de prétraitement 1, ou gaz ou  
5 mélange de gaz pour effectuer la réaction 2.

Les vannes de commutation et de fermeture sont commandées par des actionneurs pneumatiques pilotés par des électrovannes. Le remplissage du réservoir pressurisé 3 peut être par exemple assuré par une pompe de prélèvement à partir d'un fût de réactif.

10 Le collecteur d'échantillons liquides 28, qui contient également une boucle d'échantillonnage peut éventuellement recevoir jusqu'à 100 tubes, de préférence 5 à 100 tubes, contenant de préférence 0,1 à 20 cm<sup>3</sup>, de manière plus préférée 0,5 à 5 cm<sup>3</sup> de produit liquide.

15 En cas de défaillance d'un organe de régulation (thermocouple, vanne de régulation, capteur de pression), les régulateurs annulent la valeur de consigne. Une sécurité de surchauffe coupe l'alimentation électrique du four. Il est avantageux et donc préféré d'équiper les circuits de réactifs de soupapes et de clapets anti-retour.

20

Afin de simplifier l'appareillage, les vannes 13 et/ou 18 et/ou 25 peuvent éventuellement être regroupées en une seule ou deux vannes multivoies situées de préférence en amont du réacteur et/ou du condenseur et du  
25 séparateur.

L'invention concerne aussi un appareillage pour le prétraitement de catalyseurs. Il est en effet possible d'utiliser l'appareillage selon l'invention pour procéder à un prétraitement de catalyseurs dans des conditions  
30 opératoires d'utilisation industrielle.

L'invention concerne également un procédé de test catalytique permettant d'évaluer la transformation d'une charge de composition et de débit connus, comprenant au moins un produit liquide et/ou au moins un produit gazeux, et  
35 injectée dans le réacteur en présence de faibles quantités de catalyseur, et dans des conditions opératoires d'utilisation industrielle, caractérisé en ce qu'il est mis en œuvre dans l'appareillage selon l'invention et en ce qu'il comprend les étapes successives suivantes:

- a) Choix du mode de fonctionnement de l'appareillage correspondant à la réalisation d'un test catalytique (mode 1).
- b) Alimentation du réacteur au moyen d'au moins un liquide et/ou au moins un gaz, le réacteur étant opéré à la température et à la pression désirées.
- 5 c) Condensation d'au moins une partie des effluents du réacteur.
- d) Séparation des effluents liquides et gazeux obtenus à l'étape c)
- e) Mesure des volumes des effluents liquides et gazeux séparés à l'étape d) pendant un intervalle de temps déterminé.
- f) Transfert séquentiel du liquide obtenu à l'étape e) dans une boucle
- 10 d'échantillonnage, puis dans un collecteur d'échantillons liquides.
- g) Transfert du liquide excédentaire vers un réservoir éventuellement pressurisé.
- h) Prélèvement d'au moins un échantillon de la phase gazeuse séparée à l'étape d).
- 15 i) Analyse d'au moins un échantillon liquide obtenu à l'étape f) et d'au moins un échantillon de phase gazeuse prélevé à l'étape h).
- Les étapes c) et d) du procédé selon l'invention peuvent être successives ou simultanées.
- 20 Les volumes des effluents peuvent être déterminés par tout moyen connu de l'homme du métier, par exemple par pesée pour ce qui concerne les effluents liquides, et au moyen d'un compteur à gaz pour ce qui concerne les effluents gazeux.
- 25 Les échantillons des phases gazeuses et liquides peuvent être analysés (étape i) par tout moyen connu de l'homme du métier, par exemple par chromatographie en phase gazeuse..
- L'invention concerne également un procédé de prétraitement d'un catalyseur
- 30 dans des conditions opératoires industrielles caractérisé en ce qu'il est mis en œuvre dans l'appareillage selon l'invention et en ce qu'il comprend les étapes successives suivantes:
- a) Choix du mode de fonctionnement de l'appareillage correspondant au prétraitement du catalyseur sans séparation des phase liquides et gazeuses
- 35 (mode 3)
- b) Alimentation du réacteur, au moyen d'au moins un liquide et/ou au moins un gaz, le réacteur étant opéré à la température et à la pression désirée.
- c) Envoi des effluents du réacteur vers un réservoir éventuellement pressurisé.

L'invention concerne également un procédé de prétraitement d'un catalyseur dans des conditions opératoires industrielles, caractérisé en ce qu'il est mis en œuvre dans l'appareillage selon l'invention et en ce qu'il comprend les étapes successives suivantes:

- 5 a) Choix du mode de fonctionnement de l'appareillage correspondant au : prétraitement du catalyseur avec séparation des phase liquides et gazeuses (mode 2).
- b) Alimentation du réacteur au moyen d'au moins un liquide et/ou au moins un gaz, le réacteur étant opéré à la température et à la pression désirées.
- 10 c) Condensation d'au moins une partie des effluents du réacteur.
- d) Séparation des effluents liquides et gazeux obtenus à l'étape c)
- e) Mesure du volume total des effluents liquides et gazeux séparés à l'étape d) pendant un intervalle de temps déterminé.
- f) Transfert séquentiel du liquide obtenu à l'étape d) dans un collecteur
- 15 d'échantillons liquides.
- g) Transfert du liquide excédentaire vers un réservoir éventuellement pressurisé

Afin de suivre le prétraitement du catalyseur au moyen d'analyses des phases gazeuses et liquides, il est éventuellement possible de réaliser après l'étape f), les étapes supplémentaires suivantes:

- 20 h) Prélèvement d'au moins un échantillon de la phase gazeuse séparée à l'étape d).
- i) Analyse d'au moins un échantillon liquide obtenu à l'étape f) et d'au moins un
- 25 échantillon de phase gazeuse prélevé à l'étape h).

Le prétraitement du catalyseur peut consister par exemple en une réduction, par exemple au moyen d'hydrogène pur ou d'un mélange de gaz contenant de l'hydrogène, ou une sulfuration en phase gazeuse au moyen du gaz ou du

30 mélange de gaz (1) contenant un composé sulfuré tel que par exemple de l'hydrogène sulfuré ( $H_2S$ ) ou un mélange hydrogène/hydrogène sulfuré ( $H_2/H_2S$ ), et/ou en phase liquide au moyen d'un liquide ou d'un mélange de liquides, par exemple un mélange d'hydrocarbures et de diméthylsulfure (DMDS), placé dans le réservoir 3, éventuellement associé au gaz ou mélange

35 de gaz 1, à la même pression ou à une pression différente de celle de la réaction. Lorsqu'il précède un test catalytique dans le même réacteur, le prétraitement peut éventuellement être réalisé à une pression différente de celle de la réaction.

Les organes (pompe de remplissage du réservoir, collecteur, vannes, régulateurs, systèmes de mesure) sont de préférence reliés par l'intermédiaire de différents interfaces à un ordinateur. Le logiciel de contrôle assure le déroulement en séquences des expériences et la mémorisation des opérations.

5 Les principales fonctionnalités du programme sont :

1 - Commande des différents organes : ce mode de fonctionnement permet un contrôle par l'opérateur des vannes, des régulateurs et de la collecte d'échantillons en vue de la mise au point de nouvelles séquences de programmation.

10 2 - Saisie des paramètres de régulation et des grandeurs physiques caractéristiques du réacteur (volume du séparateur, nature des réactifs...).

3 - Programmation des séquences : la structure du programme considère une expérience comme le déroulement de  $i$  séquences de mesures effectuées avec un catalyseur, en utilisant des paramètres pression, débits, température et  
15 nombre d'échantillons variables. Les paramètres choisis par l'opérateur permettent le calcul des consignes qui sont transmises aux régulateurs au cours du cycle de l'expérience.

4 - Lancement d'un programme : un cycle préféré consiste par exemple dans le déroulement des opérations suivantes:

20 4.1 - Initialisation :

- transmission des consignes de départ aux régulateurs
- positionnement des vannes.

4.2 - Prétraitement du catalyseur

4.3 - Remplissage du réservoir de réactif liquide

25 4.4 - Pressurisation du circuit réactionnel

4.5 - Boucle de  $i$  séquences comportant le prélèvement de  $n$  d'échantillons

4.6 - Fin de réaction

30 - Vidange des tubes du collecteur d'échantillons liquides, dépressurisation, arrêt.

En cours d'expérience, les consignes transmises aux régulateurs ainsi que les valeurs réelles des paramètres correspondants sont mémorisées par le programme. En fin d'expérience, un fichier contenant toutes les informations  
35 relatives à son déroulement peut être exploitées au moyen d'un logiciel de calcul (tableur).

Le logiciel de contrôle s'assure de la compatibilité des paramètres programmés par l'opérateur avec les caractéristiques de l'appareil. Pendant une expérience, il compare les valeurs des grandeurs mesurées aux consignes. La permanence d'un écart supérieur à un seuil prédéterminé entraîne l'exécution d'une  
5 séquence d'arrêt. En cours d'expérience, il est possible d'interrompre le programme au moyen d'une touche de fonction. Cette demande doit être confirmée pour obtenir l'exécution de la procédure de fin d'expérience.

Il résulte des choix techniques effectués une diminution de l'investissement et  
10 une réduction des coûts de fonctionnements, grâce d'une part aux faibles quantités de catalyseurs et de réactifs mis en oeuvre, et d'autre part, à la rapidité de mise en régime.

L'appareillage selon l'invention est particulièrement bien adapté à la résolution  
15 de nombreux problèmes liés à l'emploi de catalyseurs dans le domaine du raffinage, de la pétrochimie ou de la conversion de gaz ou de la chimie fine. L'invention peut être utilisée pour de multiples applications. Ces applications peuvent par exemple être choisies dans le groupe constitué par : les hydrogénations, l'hydrocraquage, les hydrotraitements, l'hydroisomérisation, le  
20 reformage, le craquage catalytique, la transformation des aromatiques (isomérisation, dismutation, hydrodéalkylation) , les déshydrogénations, les oxydations partielles ou totales, la transformation du gaz de synthèse en méthanol, en alcools supérieurs ou en hydrocarbures (synthèse Fischer-Tropsch), la conversion du méthanol en hydrocarbures.

25

L'appareillage et les procédés selon la présente invention permettent par exemple de réaliser les études suivantes :

- Evaluation des performances de catalyseurs en termes d'activité, sélectivité, désactivation, stabilité thermique.
- 30 - Détermination de l'influence des paramètres opératoires (pression, température, temps de séjour) sur l'activité et les sélectivités.
- Comparaison des performances de différents catalyseurs.
- Etudes cinétiques.
- Recherche des conditions de prétraitement et d'utilisation optimales en  
35 unité industrielle.

Le prototype réalisé au laboratoire a permis d'effectuer une mise au point de l'appareillage. Les études concernant la dynamique de transfert de matière ont permis de délimiter le domaine de fonctionnement du réacteur. La validation de l'appareillage complet (alimentations, régulations, réacteur, condensation, 5 séparation, collecte des échantillons) a ensuite été réalisée, par mesure de l'activité de plusieurs catalyseurs de référence dans le domaine de l'hydrotraitement d'une coupe gazole, au moyen de l'appareillage selon l'invention, suivie d'une analyse par chromatographie des échantillons collectés.

10

A titre d'exemple, l'évaluation de l'activité d'un catalyseur peut être conduite en 24 heures et la détermination complète des paramètres cinétiques dans une réaction d'hydrodésulfuration de gazole (ordre, constante de vitesse, énergie d'activation) s'effectue en moins d'une semaine.

15

Les résultats obtenus ont été comparés à ceux obtenus lors de l'hydrotraitement de la même charge et en présence des mêmes catalyseurs, dans en unité pilote conventionnelle dont le réacteur présente un volume de 180 cm<sup>3</sup>.

20

La comparaison des résultats obtenus au moyen des deux techniques a confirmé la validité des mesures d'activité conduites sur le micro-pilote selon l'invention et la rapidité de l'évaluation de l'activité d'un catalyseur. Les exemples ci-dessous illustrent l'efficacité de l'appareillage et des procédés 25 selon l'invention.

## EXEMPLES

Exemple 1 : Tests des catalyseurs de référence en hydrodésulfuration de 30 gazole sur pilote industriel.

Trois catalyseurs d'hydrodésulfuration, un NiMo/alumine (catalyseur A), un CoMo/alumine (catalyseur B), un CoMo/alumine à faible teneur en Co et Mo (catalyseur C) ont été testés en hydrodésulfuration d'un gazole dans le pilote 35 industriel. Les caractéristiques principales du gazole sont indiquées dans le tableau 1.

Tableau 1 : Caractéristiques du gazole.

Densité à 15°C	0,849 g/cm <sup>3</sup>
Soufre	1,32 % masse
Azote total	89 mg/litre
Distillation (vol %)	
PI	229,2 °C
10 %	265,7 °C
50 %	308 °C
90 %	368,6 °C
95 %	383 °C

5

Dans ce premier exemple, le réacteur du pilote industriel ayant un volume de 180 cm<sup>3</sup> a été chargé d'une quantité de catalyseur de 25 cm<sup>3</sup>. Le catalyseur est sulfuré par la charge à laquelle on ajoute 2% poids de diméthylsulfure (DMDS). La sulfuration du catalyseur est opérée à une VVH de 6 h<sup>-1</sup> en augmentant la température depuis l'ambiante jusqu'à 320°C, à la vitesse de montée en température de 10°C/mn. Cette température est alors maintenue pendant 5 heures.

On procède ensuite au test en injectant de la charge pure et en réglant la température à la valeur choisie. Les conditions expérimentales utilisées pour le test sur le pilote industriel sont les suivantes :

- VVH = 2 h<sup>-1</sup>
- Rapport H<sub>2</sub>/liquide = 150 l/l
- Pression d'hydrogène = 3 MPa
- Température de réaction = entre 300°C et 390°C
- Pression totale comprise entre 3 et 3,6 MPa (selon la température de réaction).

25

Tableau 2  
Conversion HDS (%)

	Catalyseur A		Catalyseur B		Catalyseur C	
Température en °C	Micro- pilote	Pilote industriel	Micro- pilote	Pilote industriel	Micro- pilote	Pilote industriel
330	-	-	77,4	77,0	73,1	73,6
360	93,1	93,3	91,0	91,7	89,3	89,1
390	98,5	98,6	97,8	98,0	96,9	96,7
Durée	24 h	100 h	36 h	120 h	36 h	120 h

5

Les résultats exprimés en conversion lors de la désulfuration sont présentés dans le tableau 2. La conversion HDS est définie comme le pourcentage du soufre total contenu dans la charge, éliminé par le traitement catalytique essentiellement sous la forme d'H<sub>2</sub>S dans l'effluent gazeux. Les valeurs sont

10

données à 0,2 % près.  
La conversion HDS peut donc s'écrire

$$\text{Conversion HDS (\%)} = \frac{S_o \times V_o - S_l \times V_l}{S_o \times V_o} \times 100$$

15

où  $V_o$  est le volume de gazole introduit  
 $V_l$  est le volume total d'effluent liquide issu du séparateur  
 $S_o$  est le pourcentage de soufre dans la charge  
 $S_l$  est le pourcentage de soufre dans le liquide  
 $S_o$  et  $S_l$  sont déterminés par analyse fluorescence X du liquide.

20

Exemple 2 : Tests des catalyseurs de référence en hydrodésulfuration de gazole sur micro-pilote.

25

Les trois catalyseurs A, B et C de l'exemple 1 ont été testés à l'aide du micro pilote selon l'invention. Afin de reproduire les conditions opératoires utilisée pour les tests sur pilote industriel de l'exemple 1, un volume de catalyseur de 0,6 cm<sup>3</sup> est employée dans le micro-pilote de l'invention et chargée dans le réacteur 16 d'un volume égal à 4 cm<sup>3</sup>.



Les catalyseurs sont sulfurés dans le micropilote opéré en mode 3 par la charge placée dans le réservoir 3, à laquelle on ajoute 2% poids de diméthylsulfure (DMS). La sulfuration est opérée à une VVH de 6 h<sup>-1</sup> en augmentant la température depuis l'ambiante jusqu'à 320°C, à la vitesse de  
5 montée en température de 10°C/mn au moyen du four 15. Cette température est alors maintenue pendant 1 heure. Les effluents issus du réacteur sont envoyés directement au réservoir pressurisé 31.

On opère ensuite le micropilote selon le mode 1 qui permet la réalisation d'un  
10 test catalytique, en injectant au moyen d'une pompe 4, la charge pure placée dans le réservoir 3 et en réglant la température à la valeur choisie. Les conditions expérimentales sont celles utilisées pour le test sur le pilote industriel et sont régulées au moyen des régulateurs de débit 8 et de pression  
33 :

15

- VVH = 2 h<sup>-1</sup> (débit de liquide 1,8 g/h)
- Rapport H<sub>2</sub>/liquide = 150 l/l
- Pression d'hydrogène = 3 MPa
- Température de réaction = entre 300°C et 390°C
- 20 - Pression totale comprise entre 3 et 3,6 MPa (selon la température de réaction).

En sortie de réacteur, les produits sont recueillis dans un tube faisant office à la fois de condenseur 21 et de séparateur des phases liquide et gazeuse 23. Ce tube présente un diamètre intérieur de 3 mm et une longueur  
25 de 50 mm. La vanne de commutation 25 assure alternativement l'accumulation de la phase liquide dans le condenseur/séparateur 23 ou son transfert séquentiel dans un collecteur d'échantillons liquides 28, où il est dégazé par un courant de gaz inerte. Ces échantillons de phase liquide sont analysés par chromatographie en phase gazeuse ou fluorescence X.

30 Le liquide excédentaire est évacué vers un réservoir pressurisé 31, qui recueille également la phase gazeuse. Des échantillons de phases gazeuse sont collectés via le collecteur d'échantillons gazeux 36, et sont analysés par chromatographie en phase gazeuse. Un bilan matière est établi à partir des analyses des phases liquides et gazeuses et des débits des charges liquides  
35 et gazeuses.

La comparaison entre les conversions obtenues en réacteur pilote et mesurées à l'aide du micro-pilote sur les trois catalyseurs de référence est réalisée dans le tableau 2.

Il existe une très bonne cohérence entre les résultats obtenus sur le micro-pilote et ceux du pilote industriel. Dans des conditions expérimentales identiques à celles utilisées lors des mesures sur pilote industrielle il est donc vérifié que le classement des trois catalyseurs de référence est retrouvé. Par  
5 ailleurs on notera que le temps nécessaire pour acquérir ces résultats est nettement plus court avec le micro-pilote de l'invention ainsi que le montre les valeurs de durée des tests au tableau 2.

Exemple 3: Sulfuration d'un catalyseur .

10 Le catalyseur A est chargé dans le réacteur 16 du micropilote selon l'invention opéré selon le mode 3. Il est ensuite sulfuré au moyen d'un mélange d'hydrogène et d'hydrogène sulfuré (H<sub>2</sub>S) contenant 2% poids d'H<sub>2</sub>S via le système d'injection d'un mélange de gaz pour prétraitement 1. La sulfuration est opérée à pression atmosphérique et à une VVH de 6 h<sup>-1</sup> en augmentant la  
15 température depuis l'ambiante jusqu'à 320°C, à la vitesse de montée en température de 10°C/mn. Cette température est maintenue pendant 1 heure. Les effluents issus du réacteur lors du prétraitement sont envoyés directement au réservoir pressurisé 31. On laisse ensuite l'unité refroidir jusqu'à la température ambiante, puis la catalyseur est déchargé aux fins d'analyse. La  
20 teneur en soufre du catalyseur prétraité est de 7,8 %S.

## REVENDEICATIONS

1. Appareillage de prétraitement de catalyseurs et/ou de test catalytique, permettant d'établir le bilan matière d'une réaction chimique en présence de  
5 très petites quantités de catalyseur solide dans des conditions opératoires d'utilisation industrielle, comprenant essentiellement:
  - un réacteur 16 dans lequel est disposé le catalyseur
  - au moins un système d'injection d'au moins un liquide ou mélange de liquides 4 et/ou au moins un système d'injection d'au moins un gaz ou  
10 mélange de gaz réactif 2, et/ou d'au moins un gaz ou mélange de gaz 1 nécessaire au prétraitement du catalyseur, via une vanne de commutation 13.
  - des moyens de régulation et/ou de mesure de débit et de composition dudit liquide ou mélange de liquides, et dudit gaz et/ou mélange de gaz 8,
  - 15 - au moins un moyen de chauffage 15 dudit liquide ou mélange de liquide, et/ou dudit gaz ou mélange de gaz et dudit liquide,
  - au moins un moyen de condensation 21 et/ou de séparation 23 des effluents liquides et gazeux après ou simultanément à leur condensation dans lequel le niveau de liquide et le prélèvement des effluents gazeux sont  
20 gérés par au moins une vanne 25 et au moins une séquence de régulation assurant alternativement l'accumulation de la phase liquide dans le séparateur 23, son transfert vers un collecteur d'échantillons 28, ou éventuellement vers un réservoir 31,
  - au moins un collecteur d'échantillons des effluents liquides 28 et au moins un  
25 collecteur d'échantillons des effluents gazeux 36, comprenant ou associé à des moyens de mesure des volumes de liquide et de gaz collectés.
  - au moins un moyen de régulation de pression 33.
2. Appareillage selon la revendication 1 dans lequel le volume de réacteur est  
30 compris entre 0,1 et 20 cm<sup>3</sup>,
3. Appareillage selon l'une des revendications 1 ou 2 dans lequel un seul moyen est utilisé pour réaliser la condensation et la séparation des effluents du réacteur.  
35
4. Appareillage selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, dans lequel le volume du séparateur est compris entre 0,1 et 20 cm<sup>3</sup>.

5. Appareillage selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, dans lequel le diamètre intérieur du réacteur D est compris entre 1 et 30 mm, et sa longueur L est comprise entre 1 et 1000 mm, de manière telle que le rapport L/D soit supérieur à 2.
- 5 6. Appareillage selon la revendications 5, dans lequel le rapport L/D est supérieur à 10.
- 10 7. Appareillage selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, dans lequel le diamètre intérieur du séparateur est compris entre 1 et 30 mm, et sa longueur est comprise entre 1 et 1000 mm.
- 15 8. Appareillage selon l'une des revendications 1 à 7, dans lequel le réacteur peut fonctionner à une pression comprise entre la pression atmosphérique et 35 MPa, une température comprise entre 20°C et 800°C, avec une quantité de catalyseur comprise entre 0,01 et 20 cm<sup>3</sup>, un débit de liquide compris entre 0 et 100 g.h<sup>-1</sup>, et un débit de gaz compris entre 0 et 5000 cm<sup>3</sup>.min<sup>-1</sup>
- 20 9. Procédé de test catalytique permettant d'évaluer la transformation d'une charge de composition et de débit connus, comprenant au moins un produit liquide et/ou au moins un produit gazeux, et injecté dans le réacteur en présence de faibles quantités de catalyseur, et dans des conditions opératoires d'utilisation industrielle, caractérisé en ce qu'il est mis en œuvre
- 25 dans l'appareillage selon la revendication 1 et en ce qu'il comprend les étapes successives suivantes:
- a) Choix du mode de fonctionnement de l'appareillage correspondant à la réalisation d'un test catalytique (mode1).
- 30 b) Alimentation du réacteur, au moyen d'au moins un liquide et/ou au moins un gaz, le réacteur étant opéré à la température et à la pression désirées.
- c) Condensation d'au moins une partie des effluents du réacteur.
- d) Séparation des effluents liquides et gazeux obtenus à l'étape c)
- 35 e) Mesure des volumes des effluents liquides et gazeux séparés à l'étape d) pendant un intervalle de temps déterminé.
- f) Transfert séquentiel du liquide obtenu à l'étape e) dans une boucle d'échantillonnage, puis dans un collecteur d'échantillons liquides.

g) Transfert du liquide excédentaire vers un réservoir.

h) Prélèvement d'au moins un échantillon de la phase gazeuse séparée à l'étape d).

i) Analyse d'au moins un échantillon liquide obtenu à l'étape f) et d'au moins un échantillon de phase gazeuse prélevé à l'étape h).

5

10. Procédé selon la revendication 9, dans lequel le test catalytique est choisi dans le groupe constitué par : les hydrogénations, l'hydrocraquage, les hydrotraitements, l'hydroisomérisation, le reformage, le craquage catalytique, la transformation des aromatiques (isomérisation, dismutation, hydrodéalkylation) , les déshydrogénations, les oxydations partielles ou totales, la transformation du gaz de synthèse en méthanol, en alcools supérieurs ou en hydrocarbures (synthèse Fischer-Tropsch), la conversion du méthanol en hydrocarbures.

10

15

11. Procédé de prétraitement d'un catalyseur dans des conditions opératoires industrielles, caractérisé en ce qu'il est mis en œuvre dans l'appareillage selon la revendication 1 et en ce qu'il comprend les étapes successives suivantes:

20

a) Choix du mode de fonctionnement de l'appareillage correspondant au prétraitement du catalyseur avec séparation des phase liquides et gazeuses (mode 2).

b) Alimentation du réacteur, au moyen d'au moins d'au moins un liquide et/ou au moins un gaz, le réacteur étant opéré à la température et à la pression désirées.

25

c) Condensation d'au moins une partie des effluents du réacteur.

d) Séparation des effluents liquides et gazeux obtenus à l'étape c)

e) Mesure du volume total des effluents liquides et gazeux séparés à l'étape d) pendant un intervalle de temps déterminé.

30

f) Transfert séquentiel du liquide obtenu à l'étape d) dans un collecteur d'échantillons liquides.

g) Transfert du liquide excédentaire vers un réservoir pressurisé

12. Procédé de prétraitement d'un catalyseur selon la revendication 11 dans lequel on réalise après l'étape g) les étapes supplémentaires suivantes :  
h) Prélèvement d'au moins un échantillon de la phase gazeuse séparée à l'étape d).

35

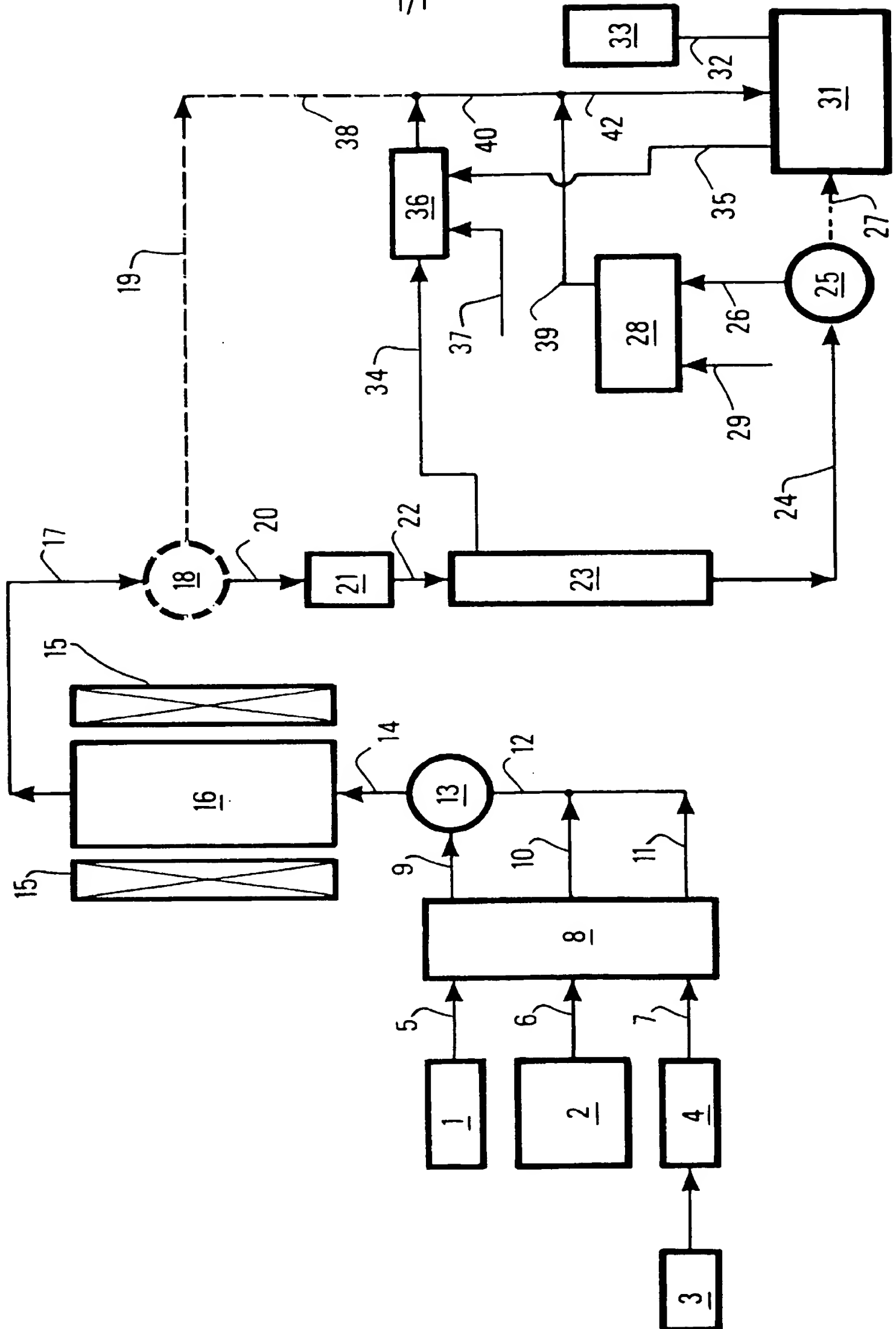
i) Analyse d'au moins un échantillon liquide obtenu à l'étape f) et d'au moins un échantillon de phase gazeuse prélevé à l'étape h).

5 13. Procédé selon l'une quelconque des revendications 11 à 12 dans lequel le prétraitement est une réduction.

14. Procédé selon l'une quelconque des revendications 11 à 13 dans lequel le prétraitement est une sulfuration.

10 15. Utilisation de l'appareillage selon l'une des revendications 1 à 8 pour la résolution de problèmes liés à l'emploi de catalyseurs dans le domaine du raffinage, de la pétrochimie, du traitement ou de la conversion de gaz, ou de la chimie fine.

1/1



REPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL  
de la  
PROPRIETE INDUSTRIELLERAPPORT DE RECHERCHE  
PRELIMINAIREétabli sur la base des dernières revendications  
déposées avant le commencement de la rechercheN° d'enregistrement  
nationalFA 557011  
FR 9805284

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
Y	M. L. VRINAT: "A flow microreactor for laboratory high pressure vapor phase catalytic reactions" REACT. KINET. CATAL. LETT., vol. 14, no. 4, 1980, pages 389-394, XP002089401 * abrégé; figure 1 *	1,9,11
Y	M. L. VRINAT: "A new high pressure flow microreactor for rapid evaluation of heterogeneous catalysts" ACTAS SIMP. IBEROAM. CATAL., 9TH, vol. 2, no. 11, 1984, pages 1637-1638, XP002089402 Lisnon, Port. * le document en entier *	1,9,11
A,D	FR 2 583 519 A (INST FRANCAIS DU PETROL) 19 décembre 1986 * abrégé; figure 1 *	1
A,D	FR 2 529 472 A (INST FRANCAIS DU PETROL) 6 janvier 1984 * abrégé; figure 1 *	1
A	DE 24 25 227 A (GROTEWOHL BOEHLER VEB) 20 mars 1975 * revendication 1 *	1
		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.CL.6)
		G01N
Date d'achèvement de la recherche		Examineur
8 janvier 1999		Duchatellier, M
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES		
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général O : divulgation non-écrite P : document intercalaire		
T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant		

2

EPO FORM 1503 03.82 (P04C13)